



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109026

(43) 공개일자 2015년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/38 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2014-0031941

(22) 출원일자 2014년03월19일

심사청구일자 2014년03월19일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울시 강남구 남부순환로 2615 극동스타클래스 1105호

김대일

서울특별시 동대문구 제기로 2길 18 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

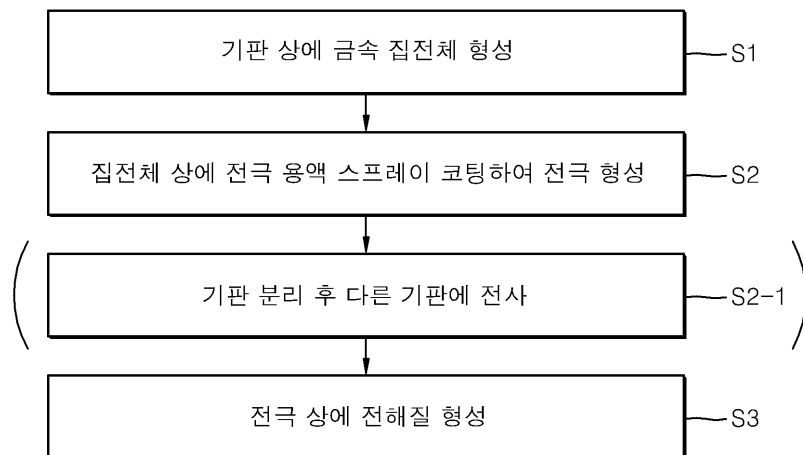
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 전고체상 박막형 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법

(57) 요약

휘어짐이나 늘임 가능한 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 휘어짐이나 늘임 가능한 기판, 상기 기판 위에 형성된 금속 집전체, 상기 집전체 상의 전극, 및 전해질을 포함하고, 상기 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 가지는 전극물질을 간단한 방법으로 합성할 수 있으며, 반도체 공정의 기술과 스프레이 코팅 기술을 응용하여 전극물질을 평면 상에 간편하게 원하는 형태로 전극의 제작이 가능하다. 이러한 기술을 바탕으로 전고체상이면서 휘어짐이나 늘임 가능한 박막형 슈퍼커패시터를 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

윤준영

서울특별시 동대문구 무학로47길 28 205호

이금비

경기도 의정부시 신촌로5번길 20 9

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013016165

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구

연구과제명 Power dressing을 위한 슈퍼커패시터가 내장된 3차원 스트레처블 소자 공정 기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

휘어짐이나 늘임 가능한 기관;

상기 기관 위에 형성된 금속 집전체;

상기 집전체 상의 전극; 및

전해질을 포함하고,

상기 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소기반물질은 활성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노 파우더 또는 그래핀 파우더이고, 상기 산화금속은 RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 또는 V_2O_5 인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 3

기관 상에 금속 집전체를 형성하는 단계;

상기 집전체 상에 전극 용액 스프레이 코팅 방법으로 전극을 형성하는 단계; 및

상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 탄소기반물질은 활성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노 파우더 또는 그래핀 파우더이고, 상기 산화금속은 RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 또는 V_2O_5 인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전극을 형성하는 단계는,

탄소기반물질과 산화금속을 용매에 혼합시켜 전극 용액을 만드는 단계;

상기 집전체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 전극 용액을 상기 집전체 상에 스프레이 코팅하는 단계; 및

상기 레지스트 패턴을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 탄소기반물질은 산용액 처리해 기능을 붙인 후 사용하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 전극 용액 중의 탄소기반물질 농도는 0.5mg/ml에서 2mg/ml이고 상기 산화금속 농도는 5 vol%에서 15 vol%인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 상기 기관은 휘어짐이나 늘임 가능한 기관인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 기관으로부터 상기 집전체와 전극을 분리하여 휘어짐이나 늘임 가능한 다른 기관 상에 전사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 탄소기반 전극물질과 수도(pseudo) 커패시터 물질의 혼합물질을 이용한 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대가능한 전자기기의 발달로 작은 크기의 에너지 저장 장치에 대한 수요가 늘어나고 있다. 리튬 이온전지, 연료전지, 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 장치는 입을 수 있거나 휴대하기 용이한 소자, 그리고 내장기관 및 인체에 심을 수 있는 전자기기, LED 소자 등과 같은 전자소자의 전원으로서 중요한 역할을 한다. 이러한 에너지 저장 장치 중 슈퍼커패시터는 높은 출력밀도, 긴 사이클 라이프, 빠른 이온 이동도 특성 때문에 광범위하게 연구되고 있다.

[0003] 그러나 슈퍼커패시터는 낮은 에너지 밀도, 하나의 기관 위에서 자가 구동(self-operation system)을 위한 회로 구성이 어려워, 실제 소자로의 응용에는 큰 어려움이 있다. 그러므로 이러한 한계점을 극복하기 위해 슈퍼커패시터의 용량(C)과 구동 전압(V)의 증가가 필요하고 기관 위의 집적화를 위해서는 전고체상(all solid state) 슈퍼커패시터의 구현, 평면 타입 박막형(planar type) 디자인, 패터닝 공정들이 수반되어야 한다.

[0004] 이를 위한 첫 번째 단계로 용량 증가를 위한 전극물질 선정이 필수적이며, 한 예로 표면적과 전도성이 높은 탄소기반 전극물질과 높은 비용량을 가지는 수도커패시터 물질을 섞은 혼합물질로 전극을 사용하는 것이다. 하지만 성능을 최적화하고 합성이 용이한 전극물질의 개발은 아직도 연구가 진행되는 초기 단계이다. 기존의 슈퍼커패시터 연구에서는 전극물질의 합성을 위해 열과 압력을 가하는 어려운 방식으로 합성을 진행하고 있다. 또한 전극을 평면형으로 제작하기 위한 비싼 레이저 장비나 컨트롤이 어려운 진공 필터레이션 기법 등을 사용하여 원하는 위치에 원하는 형태의 전극을 제작하기 위한 한계점을 가진다. 또한 이러한 전극물질을 기반으로 전고체상의 슈퍼커패시터를 제작하고 구동 소자와 하나의 기관에서 집적하는 기술 연구는 거의 진행이 이루어지지 않은 단계이다.

[0005] 한편, 디스플레이나 기타 전자기기에서는 휘어짐이나 늘임 가능한 특성이 요구되고 있고, 입을 수 있거나 휴대하기 용이한 것, 그리고 내장기관 및 인체에 심을 수 있는 전자기기에 대한 수요가 높아지고 있으므로, 이러한 전자기기의 전원 저장 및 공급 장치로 적용 가능한 슈퍼커패시터 또한 휘어짐이나 늘임 가능하게 제조할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 휘어짐이나 늘임 가능한 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 휘어짐이나 늘임 가능한 기관; 상기 기관 위에 형성된 금속 집전체; 상기 금속 집전체 상의 전극; 및 전해질을 포함하고, 상기 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0008] 상기 탄소기반물질은 활성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노 파우더 또는 그래핀 파우더이고, 상기 산화금속은 RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 또는 V_2O_5 일 수 있다.

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 제조 방법은 기관 상에 금속 집전체를 형성하는 단계; 상기 금속 집전체 상에 전극 용액 스프레이 코팅 방법으로 전극을 형성하는 단계; 및 상기 전극 상에 전해질을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 전극을 형성하는 단계는, 탄소기반물질과 산화금속을 용매에 혼합시켜 전극 용액을 만드는 단계; 상기 집전체 상에 레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 전극 용액을 상기 집전체 상에 스프레이 코팅하는 단계; 및 상기 레지스트 패턴을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 이 때, 상기 탄소기반물질은 산용액 처리해 기능기를 붙인 후 사용하는 것일 수 있다. 상기 전극 용액 중의 탄소기반물질 농도는 0.5mg/ml에서 2mg/ml이고 상기 산화금속 농도는 5 vol%에서 15 vol%일 수 있다.

[0012] 상기 기판은 휘어짐(flexible)이나 늘임 가능한(stretchable) 기판일 수 있고, 딱딱한(rigid) 기판일 수도 있다. 상기 기판이 딱딱한 기판인 경우, 상기 기판으로부터 상기 금속 집전체와 전극을 분리하여 휘어짐이나 늘임 가능한 다른 기판 상에 전사하는 단계를 더 수행하면 휘어짐이나 늘임 가능한 수퍼커패시터로 제작할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물을 전극으로 사용하므로 단독 물질로 사용할 때에 비하여 수퍼커패시터의 비표면적당 축전용량을 비약적으로 상승시킬 수 있다. 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 가지는 전극물질을 간단한 방법으로 합성할 수 있으며, 반도체 공정의 기술과 스프레이 코팅 기술을 응용하여 전극물질을 평면상에 간편하게 원하는 형태로 전극의 제작이 가능하다. 이러한 기술을 바탕으로 딱딱한 기판뿐 아니라 휘어짐이나 늘임 가능한 기판에 수퍼커패시터의 제작이 가능하다.

[0014] 본 발명에 따라 제조하는 수퍼커패시터는 전고체상이며 박막형으로 제조된다. 수퍼커패시터를 전고체상으로 제작하면 이온 확산 경로를 줄일 수 있어 유리하고 기판 위에 다른 소자와 집적하기가 용이하다. 따라서, 본 발명은 포터블, 웨어러블 전자소자, 바이오 임플란터블 시스템(portable and wearable electronics, bio-implantable devices), 자가 전원 시스템(self-powered system)의 기반 기술을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에 따른 수퍼커패시터의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 수퍼커패시터 제조 방법의 순서도이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 전고체상 수퍼커패시터 제작을 위한 공정을 도시한 모식도이다.
- 도 4는 스프레이 코팅의 모식도이다.
- 도 5는 본 발명에 따라 MWNT/V₂O₅ 나노선을 합성한 전극의 SEM 이미지와 농도에 따른 XPS 측정 결과이다.
- 도 6은 본 발명에 따라 스프레이 코팅 및 패터닝 공정을 이용하여 제작한 평면형 수퍼커패시터의 이미지이다.
- 도 7은 본 발명에 따라 제조한 수퍼커패시터의 특성을 측정한 순환 볼타모그램(cyclic voltamogram)의 실제 데이터와 전극의 농도 변화에 따른 용량 변화 그래프이다.
- 도 8은 V₂O₅ 나노선의 농도를 10 vol%로 하여 본 발명에 따라 제조한 수퍼커패시터의 순환 볼타모그램 측정 그래프 및 스캔속도에 따른 부피 용량 그래프이다.
- 도 9는 본 발명에 따른 수퍼커패시터와 기존 수퍼커패시터의 에너지 밀도와 출력밀도의 관계를 단위 부피당 표시한 라곤 플롯(Ragon plot)이다.
- 도 10은 본 발명에 따라 휘어지는 기판 상에 제작한 전고체상 마이크로 수퍼커패시터의 이미지이다.
- 도 11은 본 발명에 따라 수퍼커패시터와 다른 소자를 하나의 기판 위에 집적한 소자의 이미지와 충방전 그래프를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 단면도이다.
- [0018] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터(100)는 기판(10), 집전체(15), 전극(20) 및 전해질(30)의 적층체를 포함한다.
- [0019] 기판(10)은 휘어짐이나 늘임 가능한 기판이다. PET(폴리에틸렌 테레프탈레이트), PS(폴리스티렌), PI(폴리이미드), PVC(폴리염화비닐), PVP(poly vinyl pyrrolidone), PE(폴리에틸렌), PES(polyether sulfone) 등의 투명한 유기물 기판과 PDMS(폴리디메틸실록세인), Ecoflex(에코플렉스), PDMS와 Ecoflex의 유연한 고분자 혼합물 등이 이용될 수 있다.
- [0020] 집전체(15)는 기판(10) 위에 형성되며 금속으로 이루어진다.
- [0021] 전극(20)은 집전체(15) 위에 형성되며 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어진다. 탄소기반물질은 활성탄소, 탄소나노튜브, 탄소나노 파우더 또는 그래핀 파우더이고, 산화금속은 RuO_2 , MnO_2 , SnO_2 또는 V_2O_5 일 수 있다. 이러한 산화금속은 수도커패시터 물질로서, 나노선 또는 나노 파우더의 형태를 가질 수 있다.
- [0022] 집전체(15)와 전극(20)은 용도 및 전극 디자인에 따라 다양한 형태로 패터닝되어 있을 수 있다.
- [0023] 전해질(30)은 고체 고분자 혹은 겔과 같이 흐르지 않는 전해질을 이용하면 액체 전해질을 사용할 때 염려되는 누설 위험이 없어 바람직하다.
- [0024] 이와 같이 구성된 슈퍼커패시터(100)는 휘어짐이나 늘임 가능한 기판(10) 상에 흐르지 않는 전해질(30)까지 포함하므로, 전고체상이면서도 휘어짐이나 늘임 가능해진다. 따라서, 휘어짐이나 늘임 가능한 전자소자, 입을 수 있거나 휴대할 수 있는 전자기기, 내장기관 및 인체에 심을 수 있는 전자기기의 전원 저장 및 공급 장치로 적용 가능하다. 전고체상이므로 이온 확산 경로를 줄일 수 있어 유리하고 기판 위에 다른 소자와 집적하기가 용이하다. 뿐만 아니라, 전극(20)은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어지므로 비표면적당 축전용량을 상승시킬 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 슈퍼커패시터(100)는 적층형 커패시터가 아닌 평면형 커패시터이다. 평면형 커패시터는 다른 소자와의 집적이 용이하다는 장점이 있다.
- [0025] 도 2는 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 제조 방법의 순서도이고, 도 3은 본 발명 실시예에 따라 전고체상 슈퍼커패시터 제작을 위한 공정을 도시한 모식도이다.
- [0026] 도 2의 단계 S1과 도 3의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 먼저 기판(10') 상에 금속 집전체(15)를 형성한다. 이 때의 기판(10')은 도 1을 참조하여 설명한 슈퍼커패시터(100)에서의 휘어짐이나 늘임 가능한 기판(10)일 수도 있고 유리, Si, SiO_2 와 같은 휘어지지 않는 딱딱한 무기물 기판일 수도 있다. 슈퍼커패시터를 병렬 혹은 직렬로 연결하기 위한 배선도 집전체(15) 형성 단계에서 같이 형성할 수 있다.
- [0027] 집전체(15)는 리프트 오프 방법으로 형성할 수 있다. 포토리소그래피에 의해 기판(10') 상에 도 3의 (b)와 같이 레지스트 패턴(11)을 먼저 형성한 후 스핀코팅 혹은 증발법으로 금속을 증착하고 레지스트 패턴(11)을 제거하면 도 3의 (c)와 같이 원하는 형상으로 패터닝된 집전체(15)를 얻을 수 있다.
- [0028] 다음으로, 도 2의 단계 S2와 도 3의 (d) 및 (e)를 참조하여, 집전체(15) 상에 전극(도 1의 20)을 형성한다(단계 S2). 전극은 전극 용액 스프레이 코팅 방법으로 형성한다. 스프레이 코팅은 코팅하려는 물질을 용액 형태로 만든 후 코팅하려는 대상에 스프레이하고 용매와 같은 액체는 제거하여 소정의 막을 형성하는 방법이다. 본 발명에서 전극은 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물로 이루어지므로, 스프레이 코팅하는 전극 용액은 탄소기반물질과 산화금속이 용매에 혼합된 혼합액임이 바람직하다. 즉, 용액에 열과 압력을 가하여 탄소기반물질과 산화금속의 혼합물을 합성하는 방식이 아니라, 이미 만들어져 있는 탄소기반물질과 산화금속의 단순 혼합을 통해 혼합물을 만드는 방식이다. 이 때, 상기 탄소기반물질은 산용액 처리해 기능기를 붙인 후 사용하는 것일 수 있다. 용액 안에서 혼합물을 합성하는 경우에는 원료 용액의 혼합비, 온도, 압력 등의 합성 조건 제어가 어렵지만, 본 발명에서는 단순히 혼합하는 탄소기반물질과 산화금속의 농도 비율만을 조절하면 되므로, 농도의 최적화를 통해 슈퍼커패시터의 용량, 에너지 밀도, 출력 밀도를 쉽게 향상시킬 수 있다.
- [0029] 특히 이미 형성되어 있는 집전체(15) 상에 원하는 부분에만 전극(20)을 형성하려면 앞의 금속 리프트 오프에 이용하는 방법과 유사한 패터닝 방법을 이용한다. 도 3의 (d)를 참조하여 집전체(15) 상에 소정 형상의 개구부를 갖는 레지스트 패턴(16)을 형성하고, 전극 용액을 스프레이 코팅한다. 스프레이 코팅에 의해 형성되는 전극물질은 레지스트 패턴(16) 위와 개구부 안의 집전체(15) 상에 형성이 된다. 이러한 스프레이 코팅 과정은 스프레이 코팅의 모식도인 도 4를 참조할 수 있다. 그런 다음 레지스트 패턴(16)을 제거하면 레지스트 패턴(16) 위에 형

성된 전극물질이 레지스트 패턴(16)과 함께 제거되면서 개구부 안의 집전체(15) 상에만 전극물질이 남겨져 원하는 모양의 전극(20)을 도 3의 (e)에서와 같이 형성할 수 있게 된다.

[0030] 그리고 나서, 도 2의 단계 S3과 도 3의 (f)를 참조하여, 전극(20) 상에 전해질(30)을 형성한다. 전해질(30)은 젤 전해질과 같이 흐르지 않는 상태의 전해질을 이용하여야 전고체상으로 구현가능하며, 액체 전해질을 사용할 때 발생할 수도 있는 누설의 염려가 없어진다.

[0031] 기관(10')이 휘어짐이나 늘임 가능한 기관인 경우에는 위 단계의 순차적인 수행을 통해 휘어짐이나 늘임 가능한 수퍼커패시터를 제조할 수 있다. 기관(10')이 휘어지지 않는 기관이라면, 기관(10')으로부터 집전체(15)와 전극(20)을 분리하여 휘어짐이나 늘임 가능한 다른 기관 상에 전사하는 단계를 도 2의 단계 S2와 단계 S3 사이에 선택적으로 더 포함할 수 있다(도 2의 단계 S2-1). 특히 딱딱한 기관 상에 S1 및 S2 단계를 수행한 후, 늘임 가능한 기관 상에 전사하면 금속 집전체 형성과 같이 늘임 가능한 기관 상에 공정을 바로 구현하기 어려운 경우라도 전기적 특성이 우수한 늘임 가능한 수퍼커패시터를 제조할 수 있게 된다.

[0032] 이와 같이 본 발명에서는 혼합물 형태의 전극물질 합성을 위해 열과 압력을 가하지 않고 용액 상에서 간단하게 혼합을 통해 전극물질을 제조한다. 이러한 제조 방법은 다양한 탄소기반물질과 산화금속의 합성에 사용가능하다. 본 발명 제조 방법은 간단한 포토리소그래피와 스프레이 코팅 등의 공정이 필요하므로 제작 공정이 간단하다. 다양한 소재와 형태의 기관에 수퍼커패시터 제작이 가능해서 휘어짐이나 늘임 가능한 수퍼커패시터로의 구현이 가능하다. 휘어짐이 가능한 기관에서의 공정으로는 휘어짐이 가능한 수퍼커패시터의 제작이 용이하며 전사 공정을 통해서도 늘임 가능한 수퍼커패시터 제작이 실현된다.

[0033] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 수퍼커패시터 및 그 제조 방법에 의하면, 다양한 전극과 디자인을 하나의 서킷 위에 집적한 마이크로 크기의 평면형 수퍼커패시터를 늘임이나 휘어짐 가능한 전고체상으로 구현할 수 있다.

[0034] 실시예

[0035] 실시예에서는 SiO_2 가 형성된 Si 기관과 PET 기관을 각각 이용하고, 전도성이 좋은 금(Au)과 Ti를 증발법(e-beam evaporation)으로 증착하여 집전체와 배선을 형성하였다. Ti는 기관과 금의 접착을 위하여 5nm 정도로 얇게 형성하고 금은 50nm로 형성하였다.

[0036] 탄소기반물질로서는 6 ~ 9 nm 직경의 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 이용하고 산화금속으로는 V_2O_5 나노선(NW)을 이용하였다. V_2O_5 는 산화금속 중에서도 저렴하고 매장량이 풍부하며 높은 비용량을 낼 수 있는 물질이다. 먼저 다중벽 탄소나노튜브는 CVD 방법으로 제작된 것을 염산과 질산 용액을 이용한 산처리로 표면 개질을 일으켜 카르복실기로 말단기를 치환해 준다. 치환된 다중벽 탄소나노튜브는 탈염수(deionized water)에 1 mg/ml의 농도로 분산시켜준다. V_2O_5 나노선은 졸-겔법으로 합성을 해준다. 암모늄(메타)-바나테이트[ammonium(meta)-vanadate, 0.4g]와 산 이온 교환수지(acidic ion exchange resin, 4g, DOWEX 50WX8-100, Aldrich)을 탈염수 100ml에 넣고 24℃에서 3일간 방치해 두어 제작하게 된다. V_2O_5 나노선의 양을 조절하여 다중벽 탄소나노튜브가 분산된 탈염수 안에 5 ~ 30 vol%의 다양한 부피비로 섞어준다. 섞은 전극 용액은 초음파세척기를 이용하여 20 ~ 40분 사이로 분산시켜 제작한다.

[0037] 패턴닝된 기관 위에 제작된 전극물질을 스프레이통에 넣어 80 ~ 110℃ 사이의 온도에서 열을 가해주면서 스프레이 코팅을 해준다. 80 ~ 110℃ 사이로 가열하는 것은 용매를 보다 빠르게 증발시켜 집전체 위에 불필요한 응집 없이 균일하게 전극을 형성하는 데에 도움이 된다. 스프레이 코팅법은 3회 스프레이 진행 후 탈염수를 증발시켜 주고 다시 3회를 뿌려주는 형식으로 반복 진행하였다. 스프레이 코팅을 이용한 전극 형성단계는 30분 정도이면 완료되므로 공정 시간을 매우 단축시킬 수 있다.

[0038] 전고체상 구현을 위한 젤 타입의 전해질은 물에 잘 녹는 폴리비닐알콜 폴리머(PVA) 15g과 리튬클로라이드(LiCl) 15g을 150ml의 탈염수에 넣고 170℃에서 용액이 투명해질 때까지 가열해주어 제작한다.

[0039] 제작된 PVA-LiCl 고체 전해질을 수퍼커패시터 전극 패턴 위에 드롭 캐스팅(drop casting) 방법으로 올려주고 건조시켜 전고체상 평면형 수퍼커패시터를 완성한다. 일부 실시예는 SiO_2 가 형성된 Si 기관으로부터 전극을 분리하여 PDMS와 같은 늘임 가능한 기관에 전사한 후 전해질을 형성하여 늘임 가능한 수퍼커패시터로 제조하였다.

[0040] 도 5의 (a)는 본 발명에 따라 MWNT/ V_2O_5 나노선을 합성한 전극의 SEM 이미지이고 도 5의 (b)는 V_2O_5 농도에 따른

XPS 측정 결과이다. 도 5의 (a)는 V_2O_5 나노선이 30 vol% 혼합된 경우로서, 스프레이 코팅된 MWNT/ V_2O_5 나노선은 고밀도로 얹혀 있고 균일하게 코팅된 것으로 파악된다. 도 5의 (a) 안의 확대 사진을 보면 V_2O_5 나노선이 보다 극명하게 드러난다. 도 5의 (b)를 참조하면 V의 2p XPS 피크를 볼 수 있는데, V 2p_{3/2}와 2p_{1/2} 결합 에너지 피크는 517.2 eV와 524.8 eV에서 관찰되며 각각 V^{5+} 와 V_2O_5 NW를 가리킨다. 삽입 그림에는 V_2O_5 NW 용액의 부피비에 대한 V의 원자 농도를 나타내었다.

[0041] 도 6은 본 발명에 따라 스프레이 코팅 및 패터닝 공정을 이용하여 제작한 평면형 슈퍼커패시터의 이미지이다. 도 6을 참조하면, 집전체 위에 올라간 3 x 3 병렬 전극 필름의 이미지를 확인할 수 있다. 전극의 채널 길이는 150 μ m로 하였다.

[0042] 도 7의 (a)는 완성된 슈퍼커패시터의 특성을 측정한 순환 볼타모그램(cyclic voltamogram)의 실제 데이터이고 도 7의 (b)는 전극의 농도 변화에 따른 용량 변화 그래프이다. 도 7(a)는 스캔 속도 0.5 V/s에서 측정한 그래프인데, 제작된 슈퍼커패시터의 CV 커브는 0 내지 0.8 V의 전위 범위에서 사각형 형태로 보여, 이상적인 슈퍼커패시터의 특성을 보여준다. 도 7의 (b)는 스캔속도 0.5V/s에서 측정한 것으로, V_2O_5 나노선의 농도에 따라 다양한 용량을 보인다. 특히 10 vol%의 농도에서 가장 큰 용량값 0.56 mF를 가짐을 확인할 수 있는데 이것은 다른 슈퍼커패시터의 3배에 이르는 값이다. V_2O_5 나노선의 농도는 15 vol% 이하임이 바람직한데 15 vol%를 넘어가면 커패시터보다는 저항의 성질을 나타내기 때문이다.

[0043] 도 8의 (a)는 V_2O_5 나노선의 농도를 10 vol%로 제작한 슈퍼커패시터에서 스캔 속도를 10 mV/s에서 1V/s까지 변화시켜 측정한 순환 볼타모그램 그래프이고 도 8의 (b)는 스캔속도에 따른 부피 용량 그래프이다. 낮은 스캔속도에서도 산화환원 피크를 보이지 않고 이상적인 커패시터 특성을 나타내는데, 이것은 V_2O_5 나노선의 표면적이 넓어 무수한 활성 사이트가 제공된 결과라고 여겨진다. 10 vol%의 전극을 이용한 슈퍼커패시터는 10mV/s의 스캔속도에서 80F/cm³의 높은 용량을 보인다. 본 발명에서의 용량 값은 그래핀을 이용한 기존 연구 값인 3 F/cm³ 결과 (R. B. Kaner et al., Nat. Commun. 4, 1475)와 비교하여 27배 이상 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0044] 도 9는 에너지 밀도(E_{cell})와 출력밀도(P_{cell})의 관계를 단위 부피당 표시한 라곤 플롯(Ragon plot)이다. 본 발명에서 제안한 슈퍼커패시터는 V_2O_5 나노선의 농도를 10 vol%로 제작한 것으로, 상용의 Li 막막 배터리(-▽-)에 필적할 만한 6.8 mWh/cm³의 높은 에너지 밀도를 보이며, 80.8 W/cm³의 높은 출력밀도 또한 보인다. 뿐만 아니라 고출력 알루미늄 전해질 커패시터(high-power aluminum electrolytic capacitor, -□-, 3 V/300 μ F), 상용 Ac-SC(commercial AC-SC, ◇, 2.75V, 44mF)보다 우수하다.

[0045] 11.6 A/cm³의 전류 밀도 하에서 10000 사이클 후에는 최초 용량의 82%를 유지하는 좋은 사이클 성능도 보여주었다.

[0046] 도 10은 PET 기판 상에 제작한 전고체상 마이크로 슈퍼커패시터의 이미지이다. PET 기판 상에 제작한 플렉서블 슈퍼커패시터는 구부림 반경 1.5mm 변형까지 특성이 변하지 않고 안정적이다. 구부림 반경 7mm, 1000번의 구부림 테스트 후에는 최초 용량의 94%를 유지하는 좋은 사이클 성능도 보여주었다. 본 발명의 슈퍼커패시터는 다양한 플렉서블 기판 (PET, PI, PES 등)에 적용하는 것을 포함한다.

[0047] 이와 같이 제조되는 슈퍼커패시터는 동일 기판 상에서 직렬 혹은 병렬로 연결되게 집적할 수 있다. 뿐만 아니라 기판 상에 다른 소자와 집적되어 전원 장치로 이용될 수 있다. 다음 실시예에서 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 SnO₂ NW UV 센서의 전원 장치로 이용된다.

[0048] PET 기판에 본 발명에 따른 슈퍼커패시터와 SnO₂ NW UV 센서를 집적하였다. 슈퍼커패시터는 앞에서 설명한 방법에 따라 제작하였고 SnO₂ NW UV 센서는 다른 기판 위에 CVD 방법으로 형성한 SnO₂ NW를 슈퍼커패시터가 형성된 PET 기판에 전사하여 제작하였다. 도 11은 본 발명에 따라 슈퍼커패시터와 다른 소자를 하나의 기판 위에 집적한 소자의 이미지와 충방전 그래프를 보여준다.

[0049] 도 11의 (a)를 참조하면 슈퍼커패시터는 2개의 슈퍼커패시터 어레이를 직렬로 연결한 것을 2개 병렬 구조로 하였다(2S + 2P). 하나의 슈퍼커패시터 어레이는 도 6을 참조하여 설명한 바와 같이 9개의 슈퍼커패시터가 병렬 구성된 것이다. PVA-LiCl 전해질의 작동 전위는 0.8V까지이고 방전시간도 30초 미만이므로 같이 집적되는 UV 센

서를 구동할 만큼 높은 전압과 방전시간을 가지려면 슈퍼커패시터를 이와 같이 연결하여 집적할 필요가 있었다. 도 11의 (a) 좌하단을 보면 SnO₂ NW 채널 부분의 SEM 이미지를 볼 수 있다. 도 11의 (a) 우하단을 보면 이와 같은 2S + 2P 슈퍼커패시터에 의해 빛을 낼 수 있는 1.8 V μ -LED를 확인할 수 있다.

[0050]

도 11의 (b)는 4개의 슈퍼커패시터 어레이를 병렬로 연결한 슈퍼커패시터 서킷의 충방전 그래프인데, 3 μ A로 충전한 후 방전 특성을 측정하였다. 청색은 5초의 지속시간과 간격을 가지는 UV 펄스 하에서의 방전 그래프이고 주황색은 비교를 위해 보인 자가 방전 곡선이다. 85초 동안의 방전에서 기울기 (dv/dt)는 UV를 조사한 경우 30.8mV/s에서 3mV/s까지 변화하고 UV를 조사하지 않은 경우 9.8mV/s에서 2.8mV/s까지 변하는 결과를 보인다. 도 11의 (c)는 UV 세기에 따른 충방전 그래프이다. 삽입 그림은 UV 세기에 따른 방전속도의 의존도를 보여주는데, UV 강도에 따른 방전 기울기는 초기 15초에서 측정결과 $P^{0.7}$ 에 비례하는 결과를 보인다.

[0051]

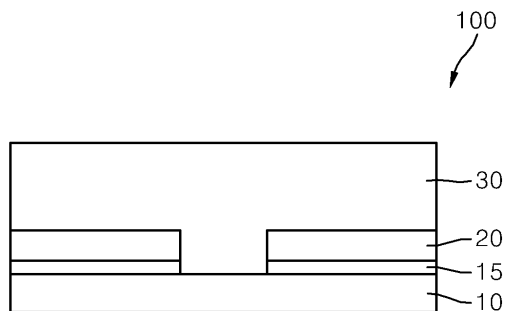
기존 NW를 이용한 UV 센서는 외부에 연결된 전원을 이용하여 센서를 구동하는 것이므로 연결선이 필요하다. 휴대용 센서 구동을 위해서는 에너지 저장 장치가 집적된 형태로 제작이 되어야 한다. 본 발명에 따르면 하나의 기판 위에 SnO₂ NW UV 센서와 슈퍼커패시터를 집적할 수 있다.

[0052]

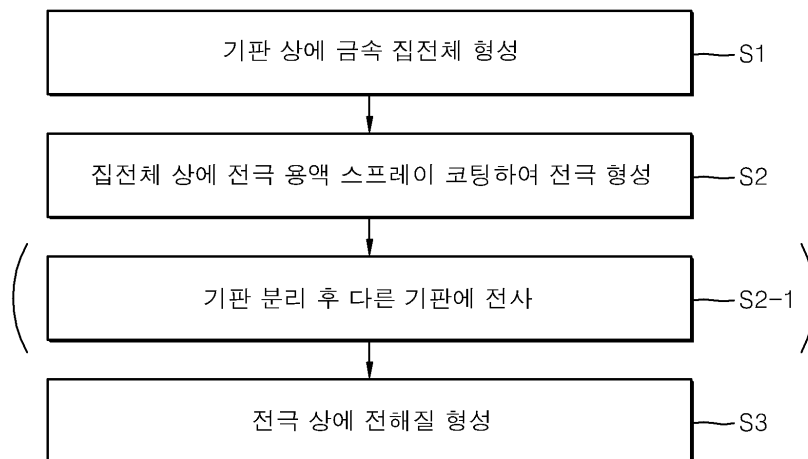
이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

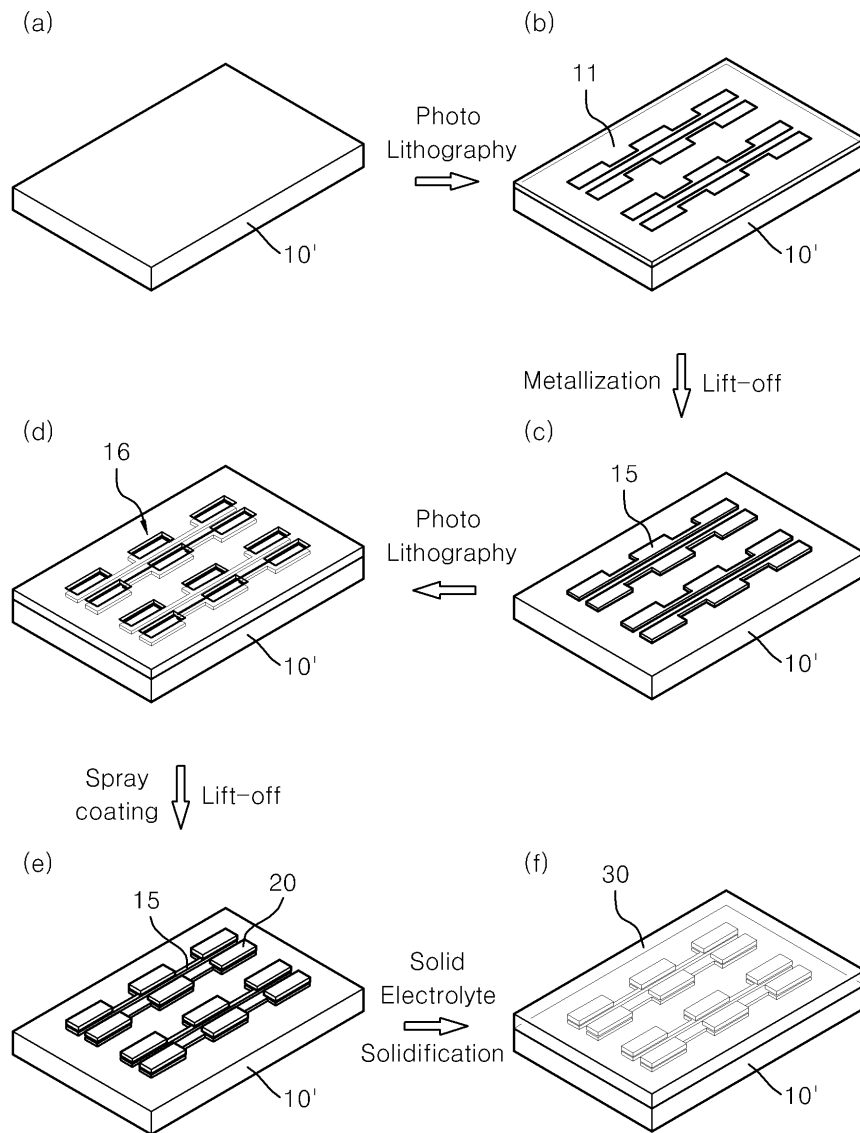
도면1



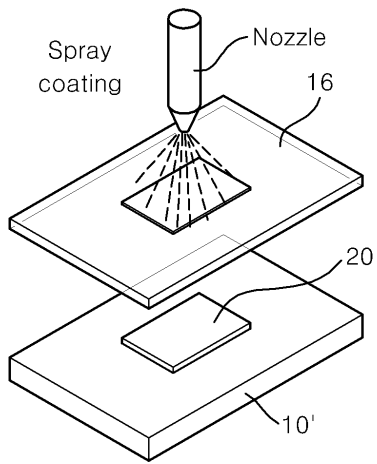
도면2



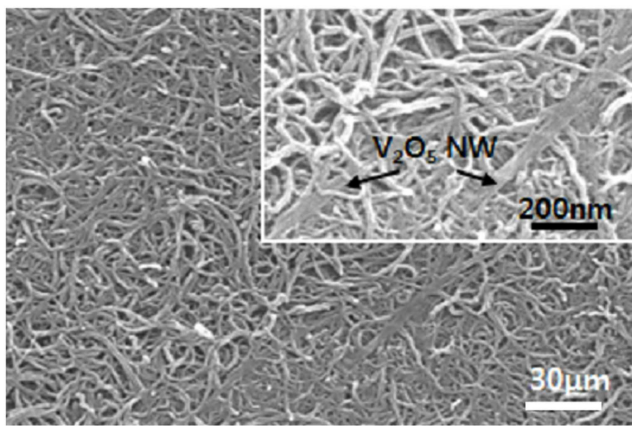
도면3



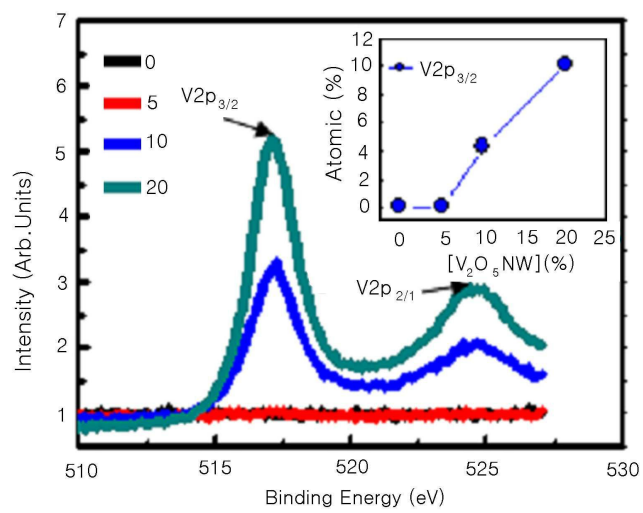
도면4



도면5

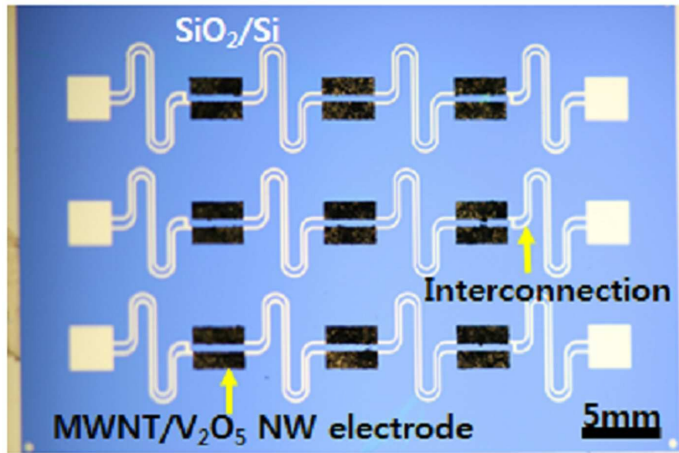


(a)

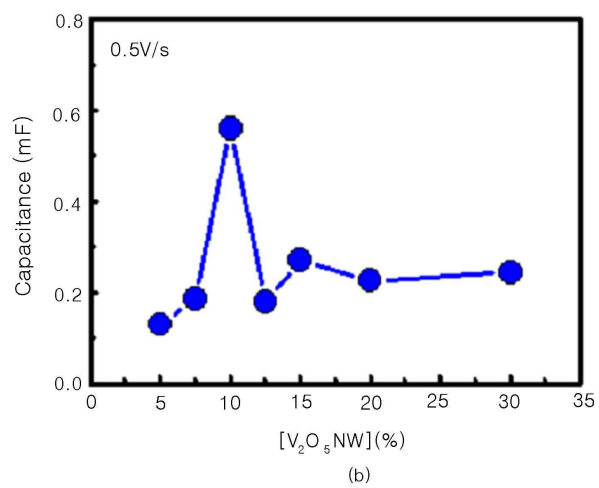
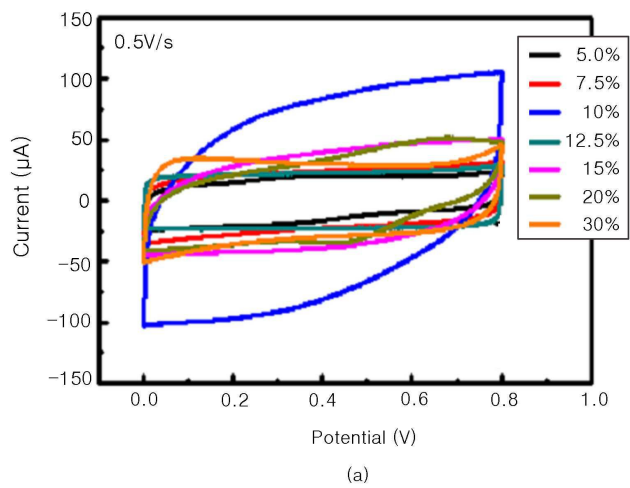


(b)

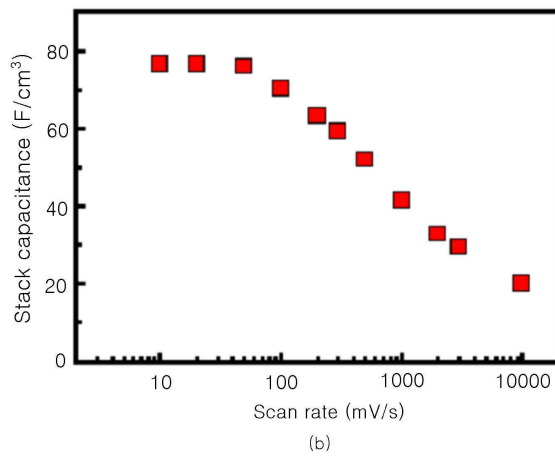
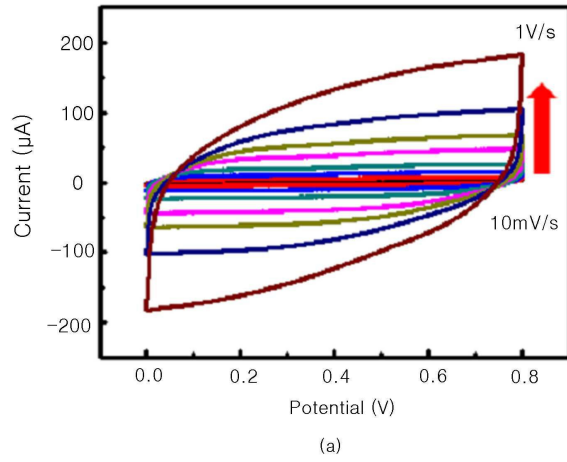
도면6



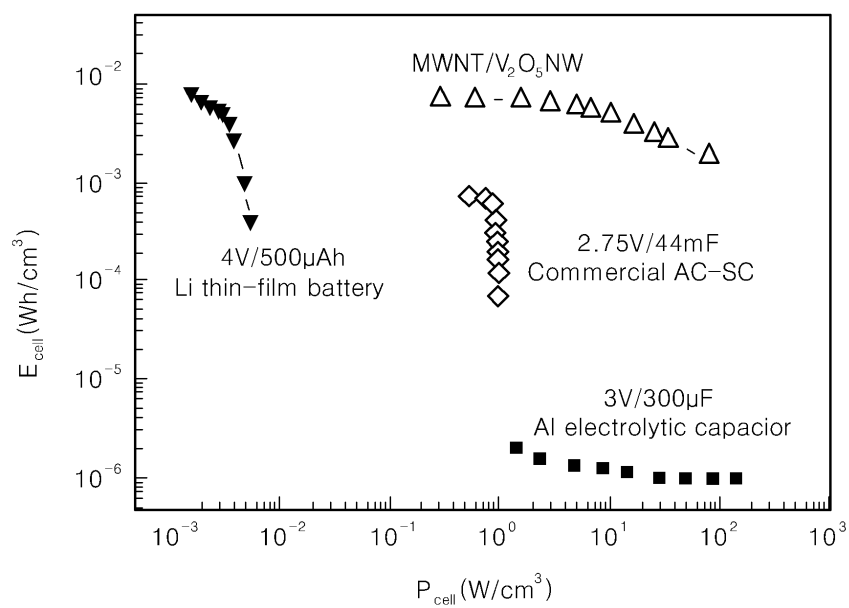
도면7



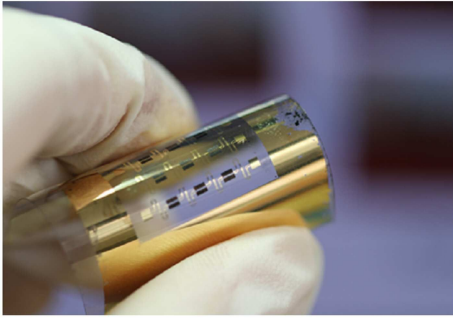
도면8



도면9



도면10



도면11

